



PCT/CN03/00507

IE

明

REC'D 0 6 AUG 2003

## 本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2002 07 15

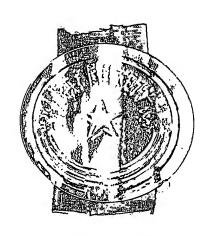
申 请 号: 02 1 37954.8

申请类别: 发明

发明创造名称: 复合室温磁制冷材料及其制法

申 请 人: 南京大学

发明人或设计人:卢定伟



# PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003 年 7 月 14 日

Best Available Copy

## 权利要求书

- 1、一种复合室温磁制冷材料,其特征在于它是由室温磁制冷工质和作为制冷工质载体的热传导性比制冷工质高的金属或合金组成,室温磁制冷工质填充在金属或合金内。
- 2、根据权利要求 1 所述的复合室温磁制冷材料, 其特征在于室温磁制 冷工质的粒径大于 0.00001mm, 小于 0.1mm。
- 3、根据权利要求1或2所述的复合室温磁制冷材料,其特征在于室温磁制冷工质为球形。
- 4、根据权利要求1所述的复合室温磁制冷材料,其特征在于所述的制 冷工质的载体为铝、铜或其它高热导金属或合金,其熔点低于室温磁制冷 工质的熔点。
- 5、根据权利要求 1 所述的复合室温磁制冷材料,其特征在于金属载体填充制冷工质后形成的复合制冷材料的形状为球形,其直径小于 1 mm。
- 6、根据权利要求 1 或 5 所述的复合室温磁制冷材料, 其特征在于在金属载体的表面镀有防氧化的金属层。
  - 7、根据权利要求1所述的复合室温磁制冷材料的制法,其特征在于:
- 1)将室温磁制冷工质通过粉碎、球磨、等离子喷涂或其他机械加工方式加工成大小合适的微粒,其尺寸大于 0.00001mm,小于 0.1mm;
- 2)选择熔点低于制冷工质的耐热导性比制冷工质高的金属或合金,加温使之熔化;
  - 3)将制冷工质放入到熔化的金属液体中;
  - 4) 将充满制冷工质的金属液体冷却成固体;
  - 5) 将该固体加工成直径小于 1mm 的微粒制冷材料。
- 8、根据权利要求 7 所述的复合室温磁制冷材料的制法,其特征在于第 3、第 4 步过程需要在真空或惰性气氛中进行。
- 9、根据权利要求7所述的复合室温磁制冷材料的制法,其特征在于在球形制冷材料表面镀上一层防氧化的金属。

## 复合室温磁制冷材料及其制法

#### 一、 技术领域

本发明涉及一类制冷工质及其制法,特别是用于室温磁制冷的磁性材料的重整化成球型及其制法。

#### 二、背景技术

现代社会的发展和生活质量的提高要求有舒适的环境,作为现代科学的血液的制冷技术在近 200 年逐步发展和成熟,给人类的生活带来了舒适和享受、也给科学和技术提供了研究和使用平台。因为人类能源有三分之一消耗在制冷上,因此制冷技术的状况对人类的生存极为重要。制冷技术主要有液体汽化制冷、气体膨胀制冷、吸附制冷、热电制冷、涡流管制冷、热声制冷、脉冲管制冷以及磁制冷等多种形式,但最流行的是液体汽化制冷。液体汽化制冷需要使用氟里昂,它不但破坏大气层上空的臭氧环境,而且还具有温室效应,因此制冷直接影响了能源的使用和环境的质量,研究和发展节能环保的新型制冷方式就非常迫切和意义重大。

磁制冷作为一种制冷方式在 1926 年就在科学上得以确认,它理论上具有最高的循环效率,而且没有压缩机,所以就成了物理学家梦寐以求的制冷方式。但后来的研究仅仅在极低温领域(绝对零度附近)获得成功,并且早已生产出了氦的磁制冷液化设备。在室温磁制冷部分则经历了太多的失败后长期停滞不前,一直没有什么进展。和低温下的磁制冷不同,室温磁制冷在循环方式、磁制冷工质以及磁场上都有特殊的要求,因此实现起来十分艰难。

1976年,美国宇航局(NASA)的 Brown 使用钆板加混有水的酒精作 蓄冷剂在超导磁场环境下首先实现了 38 度的温差,向人类显示了室温磁制 冷的可能性。

1982 年,美国的 Barclay 和 Clayart 提出了主动式磁蓄冷器(AMR)的新概念,为实用化的室温磁制冷做了理论上的准备。

1990年,美国能源部资助 NASA 和衣阿华大学 Ames 实验室开展基于 AMR 的室温磁制冷样机研究。在室温磁制冷材料研究上,他们于 1997年 发现钆硅锗合金具有超过钆的所谓巨磁热效应,给主动式磁蓄冷器找到了 用武之地。在室温磁制冷机的研究上,经过近 8 年的艰苦摸索,1997年人类第一台能长期高效运转的往复式室温磁制冷机宣告问世。其使用的制冷工质是金属钆球,直径在 0.1mm~0.3mm 之间,重量为 3 公斤,使用的超导磁场为 1.5~5 特斯拉,循环周期为 6 秒,运转了 1500 小时。在 5 特斯拉磁场下工作时热力学完善度达到 60%,在 1.5 特斯拉磁场下工作时则大约为 20%。这项工作预示着室温磁制冷技术走向实用时代的来临。

室温磁制冷是制冷的必然发展之路,它必将在不远的将来取代现行的制冷方式。一切与传统制冷方式相联系的空调、冰箱和其他制冷机将完成革命性的转变。但是,室温磁制冷要走向市场首先需要解决效率问题、可靠性问题和经济性问题。随着室温磁制冷技术的逐步成熟,全世界的制冷产业将彻底改变现有的产品结构,其市场不可估量。制冷自1997年以来,室温磁制冷就开始了实用化研究。由于室温磁制冷要求的竞争对象和参照标准是传统的蒸汽压缩式制冷,因此不但要求室温磁制冷具有价格的优势,而且也要求有小的体积和高的工作效率。对于这样的问题,我们认为可以通过提高运行速度、寻找具有大磁热效应的室温磁制冷材料和增加磁场强度等方式来解决。因为室温磁制冷还使用流体与室温磁制冷材料交换热量,这就对室温磁制冷材料的成型提出了要求。

#### 三、发明内容

- 1、发明目的:本发明的目的是提供一种复合室温磁制冷工质及其制作方法,以达到增加室温磁制冷的制冷量,改善换热效果,减缓工质的氧化速度,提高其使用寿命的目的。
- 2、技术方案:本发明的工作温度为 20K~330K,所述的复合室温磁制冷材料,其特征在于它是由室温磁制冷工质和作为制冷工质载体的热导性高于制冷工质的金属或合金组成,室温磁制冷工质填充在金属或合金内。

所述的室温磁制冷工质的粒径大于 0.00001mm, 小于 0.1 mm。 所述的复合室温磁制冷工质为球形。

## 说明书

所述的制冷工质的载体为铝、铜或其它高热导金属或合金,其熔点低于 室温磁制冷工质的熔点。

所述的金属载体填充制冷工质后形成的复合制冷材料的形状为球形,其直径小于 1mm。

在所述的金属载体的表面镀有防氧化的金属层。

本发明所述的复合室温磁制冷材料的制法, 其特征在于:

- 1)将室温磁制冷工质通过粉碎、球磨、等离子喷涂或其他机械加工方式加工成大小合适的球形,其尺寸大于 0.00001mm,小于 0.1mm。
  - 2) 选择熔点低于制冷工质的金属或合金,加温使之熔化;
  - 3)将制冷工质放入到熔化的金属液体中;
  - 4) 将充满制冷工质的金属液体冷却成固体;
  - 5) 将固体加工成直径小于 1mm 的球形制冷材料。

第3、第4步的过程可在真空或惰性气氛中进行。

在复合球形制冷材料表面镀上一层防氧化的金属。

室温磁制冷的基本工作原理是:利用磁性材料进出磁场时具有的温度效应。因为一次净的温度效应较小,需要将这样的温度效应通过有效的技术手段放大并且积累,所以需要采用所谓的主动式磁蓄冷器来达到目的。在主动式磁蓄冷器中,磁工质在制冷的同时还充当蓄冷器的角色,需要与外界的流体传热来调节工质的温度变化,所以换热效率和防氧化等问题在选用室温磁制冷工质时也就显得非常突出,需要特别加以注意。

- 3、有益效果:
- 1、解决了如何将室温磁制冷材料用于室温磁制冷的问题,特别是易氧化和易粉化的室温磁制冷材料在室温磁制冷上的应用。
  - 2、完成了室温磁制冷材料与换热流体的隔绝,防止了工质的氧化。
- 3、利用金属的良好导热性能解决了室温磁制冷中换热慢的困难,同时磁热效应的减小很小。这对于提高室温磁制冷的循环速度具有很好的效果。
  - 4、在强化热传导(高一个数量级)的同时没有引入多少漏热损失 四、附图说明



## 说明书

附图是复合室温磁制冷材料球内的室温磁制冷工质和导热金属结构 示意图。

图中的微粒为磁制冷工质球,充满在工质球周围的是导热金属。

五、具体实施方式

实施例 1: 室温磁制冷工质为钆硅锗, 传热金属为铝。其制法是:

- 1、将室温磁制冷工质钆硅锗通过机械方式粉碎成合适大小的球,其尺寸为 0.025 毫米。
- 2、在氩气氛保护下将铝加温到 934K 而熔化, 然后放入室温磁制冷工质钆硅锗球。
  - 3、在 934K 下将液体铝中钆硅锗合金压紧,并且和铝一起冷却成固体。
  - 4、将该复合材料用机械或其他办法加工成 0.25mm 的小球。

实施例 2: 室温磁制冷材料为钆,载体金属为铜。其制法是:

- 1、将室温磁制冷工质钆通过机械方式粉碎成合适大小的钆球,其尺 寸为 0.025 毫米。
- 2、在真空保护下将铜加温到铜的熔点使之熔化,然后放入室温磁制冷工质钆球。
  - 3、将液体铜中的制冷工质钆球压紧,并且和铜一起冷却成固体。
  - 4、将该材料片用机械或其他办法加工成 0.5mm 的小球。



# 说明书附图

